

10 / 521781

31 JAN 2005

PCT/JP03/09181

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

18.07.03

REC'D 08 AUG 2003

WIPO PC1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2003年 6月12日

出願番号

Application Number:

特願2003-167771

[ST.10/C]:

[JP2003-167771]

出願人

Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社

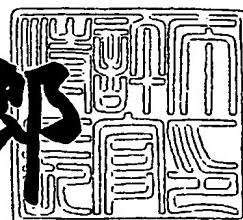
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3051413

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 10433

【提出日】 平成15年 6月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 36/00

C08F 4/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール
株式会社内

【氏名】 小野 寿男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール
株式会社内

【氏名】 柴田 昌宏

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085224

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 重隆

【電話番号】 03-3580-5908

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009564

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリジエンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) コバルト塩、(B) ホスフィン化合物、(C) 活性ハロゲンを有する化合物、および(D) アルミノキサンを含む触媒系を使用して、1, 3-ジエン類を、炭化水素溶媒中で重合することを特徴とするポリジエンの製造方法。

【請求項2】 触媒系として、あらかじめ、(C) 成分と(A) 成分、または、(C) 成分と(A) 成分と(B) 成分とを混合して得られるコバルト触媒を用いる請求項1記載のポリジエンの製造方法。

【請求項3】 触媒系として、あらかじめ、(C) 成分と(D) 成分とを混合して得られる助触媒を用いる請求項1記載のポリジエンの製造方法。

【請求項4】 (A) 成分1モルに対する(B) 成分の使用割合が0.5～5モルであり、(A) 成分1モルに対する(C) 成分の使用割合が0.5～10モルである請求項1～3いずれかに記載のポリジエンの製造方法。

【請求項5】 (A) 成分が酢酸コバルト、乳酸コバルト、オクチル酸コバルト、オクタン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、バーサチック酸コバルトおよびナフテン酸コバルトの群から選ばれた少なくとも1種である請求項1～4いずれかに記載のポリジエンの製造方法。

【請求項6】 (C) 成分がハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シラン化合物および有機活性ハロゲン化物の群から選ばれた少なくとも1種である請求項1～5いずれかに記載のポリジエンの製造方法。

【請求項7】 炭化水素溶媒がシクロヘキサン、ヘキサンおよび塩化メチレンの群から選ばれた少なくとも1種である請求項1～6いずれかに記載のポリジエンの製造方法。

【請求項8】 重合温度が-20℃～+120℃である請求項1～7いずれかに記載のポリジエンの製造方法。

【請求項9】 得られるポリジエンの結晶化度が5～40%である請求項1～8いずれかに記載のポリジエンの製造方法。

【請求項10】 得られるポリジエンが結晶化度5～40%の結晶性1, 2-ポリブタジエンである請求項1～9いずれかに記載のポリジエンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリジエンの製造方法に関し、さらに詳細には、得られる重合体のビニル結合含量が高く、分子量の調節ができる、特定の触媒系を用いた、結晶化度を有する1, 2-ポリジエンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、1, 2-ポリブタジエンは、コバルト塩のホスフィン錯体とトリアルキルアルミニウムと水からなる触媒（特許文献1, 特許文献2）、または、コバルト塩スラリーとホスフィン溶液とメチルアルミノキサンからなる触媒（非特許文献3）により得られている。

これらに記述される触媒系では、コバルト塩のホスフィン錯体を使用するときはホスフィン錯体の有機溶媒に対する溶解度が低いため触媒成分の調製設備が大きくなり、過大な投資が必要になる。また、塩化コバルツスラリーを用いると、触媒の効率が低くポリマーを得るには多くの触媒を使用する必要があり、残留触媒によるポリマーの着色などが問題となる。

【0003】

【特許文献1】

特公昭44-32425公報

【特許文献2】

特開平1-249788公報

【非特許文献3】

Dilip C.D.Nath, Takeshi Shiono and Tomiki Ikeda, Journal of Polymer Science, Vol40, 3086-3092(2002)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、(A) コバルト塩、(B) ホスフィン化合物、(C) 活性ハロゲンを含有する化合物、および(D) アルミノキサンを使用することで、高濃度の触媒成分として調製でき、かつ少量の触媒でポリマーが得られる特定の触媒系を用い、得られる重合体のビニル結合含量が高く、分子量の調節ができる高い結晶化度を有するポリジエンの製造方法に関する。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(A) コバルト塩、(B) ホスフィン化合物、(C) 活性ハロゲンを有する化合物、および(D) アルミノキサンを含む触媒系を使用して、1,3-ジエン類を、炭化水素溶媒中で重合することを特徴とするポリジエンの製造方法に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の触媒系に使用される(A) コバルト塩は、酢酸コバルト、乳酸コバルト、オクチル酸コバルト、オクタン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、バーサチック酸コバルトおよびナフテン酸コバルトが挙げられる。これらの中で、有機溶剤に対する溶解性の高いオクチル酸コバルト、オクタン酸コバルト、バーサチック酸コバルトが好ましい。

【0007】

また、(B) ホスフィン化合物としては、例えば、ジフェニルシクロヘキシリホスフィン、ジフェニルイソプロピルホスフィン、ジフェニルイソブチルホスフィン、ジフェニルテープチルホスフィン、ジフェニルシクロペンチルホスフィン、ジフェニル(4-メチルシクロヘキシリ)ホスフィン、ジフェニルシクロペンチルホスフィン、ジフェニルシクロオクチルホスフィンなどの、ジフェニルアルキルホスフィン類やトリフェニルホスフィン、トリス(3-メチルフェニルホスフィン)、トリス(3,5-ジメチルフェニルホスフィン)、トリス(4-メトキシフェニルホスフィン)、トリス(3,5-ジメチル,4-メトキシフェニルホスフィン)などのフェニルホスフィン類などが挙げられる。

【0008】

さらに、(C)成分である活性ハロゲンを含有する化合物としては、例えばジメチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムプロマイド、メチルアルミニウムジプロマイド、ジメチルアルミニウムフロライド、メチルアルミニウムジフロライドなどのメチルアルミニウムハライド類や、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、エチルアルミニウムジプロマイド、ジエチルアルミニウムフロライド、エチルアルミニウムジフロライドなどのエチルアルミニウムハライド類などのハロゲン化アルミニウム化合物；

フッ化ホウ素フェノール錯体、フッ化ホウ素エーテル錯体などのフッ化ホウ素錯体；

メチルトリクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、テトラクロロシランなどのハロゲン化シラン化合物；

四塩化チタン、四塩化錫などハロゲン化金属化合物；

ベンジルクロライド、アリルクロライド、ジブロムメタン、ジクロルエタン、ジブロムエタンなどの有機活性ハロゲン化物；

などが挙げられる。

これらの(C)成分のうち、重合活性の面から、ハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シラン化合物、有機活性ハロゲン化物が好ましい。

さらに、(D)成分であるアルミノキサンとしては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサンなどが挙げられ、これらの中でメチルアルミノキサンが最も好ましい。また、これらのアルキルアルミノキサンはあらかじめ合成したものを使用してもよいし、トリアルキルアルミニウムと水とで重合系中で合成してもよい。

【0009】

本発明に使用される触媒において、あらかじめ、(C)成分と(A)成分、または、(C)成分と(A)成分と(B)成分を混合して得られるコバルト触媒を用い、これらのコバルト触媒を、前者では(B)，(D)成分、後者では(D)

成分と接触させることにより、重合体を効率よく製造することができる。

または、あらかじめ、(C) 成分と(D) 成分を混合して得られるアルミ助触媒と(A) 成分と(B) 成分を接触することにより、重合体を効率よく製造することができる。

【0010】

本発明に使用される触媒系において、(A) コバルト塩、(B) ホスフィン化合物と(C) 活性ハロゲンを含有する化合物の使用割合は、(A) コバルト塩1モルに対し、(B) ホスフィン化合物が好ましくは0.5~5モルであり、(C) 活性ハロゲンを含有する化合物の使用割合は、(A) コバルト塩1モルに対し、0.5~10モルである。

また、(A) 成分のコバルト塩の使用量は、1,3-ジエン類とコバルト原子のモル比(1,3-ジエン類/C_o)で5,000~200,000、好ましくは10,000~150,000の範囲である。1,3-ジエン類/C_o(モル比)が、5,000未満では得られる重合体の機械的強度が劣り、一方200,000を超えると重合活性が低下する。

さらに、(D) 成分(アルミニノキサン)の使用量は、1,3-ジエン類と(D) 成分中のアルミニウム原子のモル比(1,3-ジエン類/A₁)で500~4,000、好ましく1000~3,000の範囲である。1,3-ジエン類/A₁(モル比)が、500未満では経済的に不利であり、一方4,000を超えると重合活性が低下する。なお、(A) 成分のコバルト原子に対する(D) 成分のアルミニウム原子の比(A₁/C_o)としては、通常、5~300、好ましくは7.5~100程度である。A₁/C_o(原子比)が、5未満では重合活性が低下し、一方300を超えると経済的に不利である。

【0011】

上記触媒調製に用いられる不活性有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ブタン、ブテン、ペンタン、ペンテノ、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、クロロベンゼン、オージクロロベンゼン、p-ジクロ

ロベンゼンなどの塩素化炭化水素、および、これらの混合物を使用することができる。

なお、触媒調製に用いられる不活性有機溶媒としては、重合溶媒と同じ溶媒を使用することも好ましい。

【0012】

本発明では、1, 3-ジエン類を、(A)、(B)、(D)および(C)成分を主成分とする触媒系を用い、炭化水素溶媒中で重合することにより、5%から40%の結晶化度を有する1, 2-ポリジエンを製造することができる。

【0013】

なお、本発明では、1, 3-ジエン類としては、1, 3-ブタジエン、4-アルキル置換-1, 3-ブタジエン、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンの化合物が挙げられる。このうち、4-アルキル置換-1, 3-ブタジエンとしては、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 3-オクタジエン、1, 3-ノナジエン、1, 3-デカジエンなどが挙げられる。また、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンの代表的なものは、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソプレン)、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、2-ブチル-1, 3-ブタジエン、2-イソブチル-1, 3-ブタジエン、2-アミル-1, 3-ブタジエン、2-イソアミル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-シクロヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-オクチル-1, 3-ブタジエン、2-イソオクチル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。これらの共役ジエンのなかで、1, 3-ブタジエンとイソプレンが好ましく、1, 3-ブタジエンが最も好ましい。

【0014】

重合溶媒として用いられる炭化水素溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ブタン、ブテン、ペンタン、ペンテン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキ

サンなどの脂環族炭化水素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素、および、これらの混合物が挙げられる。好ましくは、シクロヘキサン、ヘプタン、トルエン、塩化メチレンなどが挙げられる。さらに好ましくは、非ハロゲン系という点から、シクロヘキサン、ヘプタン、トルエンなどの非ハロゲン系炭化水素溶媒である。

【0015】

重合温度は、通常、-20°C～+120°Cであり、好ましくは、+10°C～+90°Cである。重合反応は、回分式でも、連続式でもよい。なお、溶媒中の単体量濃度は、通常、5～80重量%、好ましくは、8～40重量%である。

また、重合体を製造するためには、本発明の触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水、あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくすよう配慮が必要である。

重合反応が所望の段階まで進行したら、反応混合物をアルコールなどの重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで、通常の方法に従って生成した重合体を分離、洗浄、乾燥して目的のポリジエンを得ることができる。

【0016】

本発明の製造方法によって得られるポリジエンは、ビニル結合含量が85%以上、好ましくは90%以上である。

結晶化度は、用いるホスフィン化合物の種類と重合温度などにより調整することができる。

本発明によって得られるポリジエンの結晶化度は、好ましくは5～40%、さらに好ましくは10～35%である。5%未満では、機械的強度が劣り、一方、40%を超えると、加工性が劣る。

また、本発明において、得られるポリジエンが結晶性1, 2-ポリブタジエンの場合、結晶化度は、好ましくは5～40%、さらに好ましくは10～35%である。

上記ポリジエンの結晶化度は、重合温度や(B)のホスフィン化合物の種類や

量を調整することによって調整することができる。

さらに、本発明で得られるポリジエン（1, 2-ポリジエン）の分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、5万～60万である。5万未満では、強度的性質に劣り、一方、60万を超えると加工性が劣るようになる。分子量は、アルミニウム原子／コバルト原子の比率により調整することができる。

【0017】

本発明により、1, 3-ブタジエンなどのジエン類を重合して得られる結晶性1, 2-ポリブタジエンなどのポリジエンは、単独で、または、他の合成樹脂、合成ゴム、もしくは、天然ゴムとブレンドし原料樹脂、もしくは、原料ゴムとして配合して、さらに必要ならば、プロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、および、加硫促進剤などの通常の加硫ゴム配合剤を加えてゴム組成物として加硫することにより、機械的特性および耐摩耗性が要求される用途、例えば、タイヤ、ホース、ベルト、スポンジ、履物素材、シート、フィルム、チューブ、包装材、樹脂改質剤、感光性材料およびその他の各種工業用品に用いることができる。

【0018】

【実施例】

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

なお、実施例中、部、および%は特に断らない限り、重量基準である。

また、実施例中の各種の測定は、下記の方法によった。

【0019】

1, 2-ポリブタジエンのビニル結合含量（1, 2-結合含量）は、赤外吸収スペクトル法（モレロ法）によって求めた。

1, 2-ポリブタジエンの結晶化度は、結晶化度0%の1, 2-ポリブタジエンの密度を0.889 g/cm³、結晶化度100%の1, 2-ポリブタジエンの密度を0.963 g/cm³として、水中置換法により測定した密度から換算した。

重量平均分子量（M_w）は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー（G P

C) を用い、40℃、テトラヒドロフランを溶媒として、ポリスチレン換算として測定した。

メルトフローインデックス(MI)は、メルトフローインデックサーにより、温度150℃、荷重2.16キログラムの条件で10分間に相当する時間に流出した樹脂量(g)を示した。

【0020】

実施例1

触媒溶液の調製：

乾燥窒素雰囲気中で、30ml耐圧ビンに、トルエン2ml、(A)オクチル酸コバルトの0.1モル/Lトルエン溶液0.25ml、(B)トリス(3-メチルフェニルホスфин)の0.1モル/Lトルエン溶液0.31mlと(C)ジメチルアルミニウムクロライド0.1モル/Lトルエン溶液を加えて室温下10分間攪拌した。これに、(D)メチルアルミノキサン1%(A1原子として)トルエン溶液2.95ml加えてさらに10分間攪拌しコバルト触媒溶液とした。

【0021】

1, 3-ブタジエンの重合：

乾燥窒素雰囲気中で、500ml耐圧ビンに、1, 3-ブタジエン(BD)60ml、シクロヘキサン248mlを入れ、得られたコバルト触媒溶液を0.70ml加え、36℃の恒温水槽中で60分間重合した。

反応停止は、停止剤として少量のエタノールを加えることによって行った。

次いで、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを重合体100部に対して0.3部加え、ホットプレート上で加熱し、溶媒を除去することで、重合体を得、収量から重合転化率を求めた。それぞれの触媒成分とブタジエンの割合と重合の結果を表1に示す。

【0022】

実施例2~7

実施例1と同様の手法を用いて、表1に示すコバルト塩およびホスフィン化合物および活性ハロゲン化物を用いてコバルト触媒溶液を調製した。コバルト塩量

、ホスフィン化合物量および活性ハロゲン化物量を、表1に示す条件として1, 3-ブタジエンの重合を行った。結果を表1に示す。

【0023】

比較例1～2

実施例1と同様の手法を用いて、表1に示すコバルト塩およびホスフィン化合物および活性ハロゲン化物のいずれかを添加せずに同様に溶液を調製し、ブタジエンの重合を試みた。結果を表1に示す。

【0024】

活性ハロゲン化物がないと極めて重合活性が低く工業的に製造コストが高くなるばかりでなくコバルト残さが多くなり好ましくない。また、ホスフィンがないと1, 2-ポリブタジエンは得られなかった。

【0025】

表1から明らかなように、実施例1～5では、36℃の重合温度において、高い結晶化度の重合体を高収率で得ることができるが、比較例1～2においては、ほとんど重合せず低い収率でしか重合体は得られなかった。

【0026】

実施例8～10

活性ハロゲン化合物の種類を変えて実験した結果を表1に示す。

表1から明らかなように、ハロゲン化シラン化合物や四塩化チタンのような活性ハロゲン化物でも、収率良く結晶性1, 2-ポリブタジエンが得られた。結果を表1に示す。

【0027】

実施例11

実施例1のブタジエンをブタジエン54m1とイソプレン7m1に変えて実施例1と同様に重合した。生成したポリマー中に、イソプレンが7.1%共重合していた。ポリマーの融点は87℃であり、結晶性のブタジエン・イソプレン共重合体であった。結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2
(A)コハルト塩(mmol)	0.0057	0.0057	0.0057	0.006	0.008	0.0057	0.0057	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
(B)オクチル酸コバルト ナフテン酸コバルト													
(C)ホスファントイン合物(mmol) トリス(3-メチルフェニルホスフィン) シフニルクロハキルホスフィン	0.009	0.0071	0.0043	0.009	0.012	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0	0.012
(D)活性ハロゲン化合物(mmol) ジメチルアミノカルボリド ジメチルクロロジラン トリメチルクロロジラン 四塩化チタン	0.011	0.014	0.0086	0.012	0.012	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.012	0
(D)アルミニウムキサ(mmol) メタリアルミニキサン	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
触媒膜型溶媒	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン
重合条件													
単量体	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
重合溶剤	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX
重合温度	36°C	36°C	36°C	36°C	36°C	36°C	36°C	36°C	36°C	36°C	36°C	36°C	36°C
重合時間(分)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
重合結果													
転化率(%)	53	56	40	68	64	51	65	55	50	45	35	6	9
ヒドリ結合含量(%)	93	93	93	93	93	93	95	93	93	93	-	-	-
結晶化度(%)	28	28	28	28	28	28	35	28	28	28	28	27	-
重量平均分子量(万)	26.6	28.4	28.2	27.8	28.9	26.6	28.4	28.2	27.8	28.9	18.8	-	34.9
Mw(g/10分)	1.04	1.23	0.17	5.2	4.3	0.98	0.65	0.68	0.75	0.58	5.7	-	0.15

略称: キヤロ=塩化メチレン、BD=ブダジエン、IP=イソブリジン、CHX=シクロヘキサン

【0029】

以上のように、本発明の実施例で用いたオクチル酸コバルトは、トルエンに対して任意の割合で溶解する溶解性の高い化合物である。一方、臭化コバルト・トリス(3-メチルフェニルホスфин)錯体 $[CoBr_2 \cdot 2P(m-CH_3C_6H_4)_3]$ のトルエンに対する溶解度はわずか0.4%であり、大量の溶媒を必要とするため工業的に使用するには大きな調整タンクを必要とする。特公昭44-32425公報や特開平1-249788公報で示された錯体を使用する方法と比較して、本発明は高濃度のコバルト触媒を使用することができ効率的な生産が可能になる。

また、本発明は *Journal of Polymer Science, Vol40, 3086-3092(2002)* に示された塩化コバルトをスラリー状態で使用する方法と比較すると、コバルト量で約1/3、アルミノキサン量で約1/10と少なく、触媒が効率的に活用されていることが分かる。

【0030】

【発明の効果】

本発明によれば、触媒系として、コバルト塩、ホスフィン化合物、活性ハロゲンを含有する化合物およびアルミノキサン調製することで、高い結晶化度を有するポリエンを効率よく製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特定の触媒系を用いることにより、結晶化度を有するポリジエンを得る。

【解決手段】 (A) コバルト塩、(B) ホスフィン化合物、(C) 活性ハロゲンを含有する化合物および(D) アルミノキサンを含有する触媒系を使用して、1, 3-ジエン類を、炭化水素溶媒中で重合して結晶化度を有する結晶性ポリジエンを得る。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 2003年 5月19日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号

氏 名 ジェイエスアール株式会社